

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010156374 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-057626/199508

XRAM Acc No: C95-026098

XRPX Acc No: N95-045503

Liquid crystal electro-optical device with maintained hydrophobic property - has between substrates liq. crystal and columnar resin and means to orientate liq. crystal molecules contacting face of materials of one substrate

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 6337418 | A    | 19941206 | JP 93152819 | A    | 19930531 | 199508 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 93152819 A 19930531

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC      | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|---------------|--------------|
| JP 6337418 | A    |     | 4  | G02F-001/1337 |              |

Title Terms: LIQUID; CRYSTAL; ELECTRO; OPTICAL; DEVICE; MAINTAIN;  
HYDROPHOBIC; PROPERTIES; SUBSTRATE; LIQUID; CRYSTAL; COLUMN; RESIN;  
ORIENT; LIQUID; CRYSTAL; MOLECULAR; CONTACT; FACE; MATERIAL; ONE; SUBSTRATE

Derwent Class: A85; L03; P81; U14; V07

International Patent Class (Main): G02F-001/1337

International Patent Class (Additional): G02F-001/1333; G02F-001/1339

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04665518

LIQUID CRYSTAL ELECTRO-OPTICAL DEVICE

PUB. NO.: 06-337418 [JP 6337418 A]

PUBLISHED: December 06, 1994 (19941206)

INVENTOR(s): NISHI TAKESHI  
KONUMA TOSHIMITSU  
SHIMIZU MICHIO

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-152819 [JP 93152819]

FILED: May 31, 1993 (19930531)

INTL CLASS: [5] G02F-001/1337; G02F-001/1333; G02F-001/1339

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 14.2  
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R011 (LIQUID CRYSTALS); R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive  
Resins); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To prevent the occurrence of turbulence or failure or the like of orientation by maintaining a hydrophilic property even if resin is absorbed to a surface of an oriented film in a liquid crystal electro-optical device formed by using a polymerization column spacer.

CONSTITUTION: A liquid crystal material and column shape resin formed when uncured resin mixed in the liquid crystal material is deposited and cured, are provided between a pair of substrates, and an orientation means to orient a liquid crystal molecule of the liquid crystal material in the specific direction is provided on a surface brought into contact with the liquid crystal material of at least one substrate of the pair of substrates, and a value corresponding to a polarity term of surface tension of the orientation means is set in 2 dyne/cm to 17 dyne/cm.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-337418

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号   | 庁内整理番号        | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|--------|---------------|-----|--------|
| G 0 2 F                  | 1/1337 | 8507-2K       |     |        |
|                          | 1/1333 | 9317-2K       |     |        |
|                          | 1/1339 | 5 0 0 8507-2K |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-152819

(22)出願日 平成5年(1993)5月31日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 西 毅

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 小沼 利光

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 清水 美知緒

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 液晶電気光学装置

(57)【要約】

【目的】 重合カラムスペーサを用いた液晶電気光学装置において、配向膜表面に樹脂が吸着した場合においても親水性を維持して配向の乱れや不良等の発生を防ぐ。

【構成】 一对の基板間に液晶材料と、該液晶材料中に混入してあった未硬化樹脂が析出、硬化して形成されたカラム状樹脂を有し、前記一对の基板の少なくとも一方の基板の前記液晶材料と接する面には前記液晶材料の液晶分子を一定方向に配向させる配向手段を有し、前記配向手段の表面張力の極性項に相当する値を12dyne/cm以上17dyne/cm以下とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の基板間に液晶材料と、該液晶材料中に混入してあった未硬化樹脂が析出、硬化して形成されたカラム状樹脂を有し、前記一对の基板の少なくとも一方の基板の前記液晶材料と接する面には前記液晶材料の液晶分子を一定方向に配向させる配向手段を有し、前記配向手段の表面張力の極性項に相当する値が $12 \text{ dyne/cm}$ 以上 $17 \text{ dyne/cm}$ 以下であることを特徴とする液晶電気光学装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複屈折モードによる液晶電気光学装置の構成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶電気光学装置において、高速応答を図ることが重要な問題として検討されてきたが、有効な解決方法として、従来のネマチック性を示す液晶材料よりも約1000倍近く応答速度が速い、強誘電性を示す液晶材料を使用する液晶電気光学装置が提案されている。

【0003】前記強誘電性を示す液晶は、それ自身液晶電気光学装置中で層構造を形成するが、この層構造が崩れた場合、配向不良となって表示特性を著しく低下させてしまう。従って、液晶電気光学装置の基板に外部から力を加えて、基板を変形させたり、あるいは液晶電気光学装置の大面積化を図った場合の基板や液晶材料の重みによる基板のたわみといったことは、液晶材料の層構造を崩し、表示特性を低下させることになり、強誘電性液晶電気光学装置の応用分野を大きく制限するものであった。

【0004】基板のたわみ等の防止策として、基板間隔制御用の酸化珪素等からなる球形スペーサーよりも直径がやや大きい、有機樹脂等からなる内部接着材料を前記スペーサーを散布する際に同時に散布し、2枚の基板を密着せしめる方法が提案されている。しかし、この方法は前記有機材料が液晶材料の配向を規制し配向状態を悪化させてしまうことが指摘されていた。

【0005】上記2つの問題、即ち

・基板間隔を一定に保つ構成が必要である。

・液晶を配向させる際に、基板同士を密着させる材料が液晶の配向に悪影響を与えている。

といった問題を解決する方法として、本発明者らが、特願平5-55237に示した発明がある。

【0006】この発明は、表面に電極を有する一对の透光性基板を前記電極を内側にして相対向して設け、前記一对の基板間に液晶材料等と、前記一对の基板の内少なくとも一方の基板の内側面上に前記液晶材料を一定の方向に配列させる配向手段を設け、前記液晶材料中に混合させていた未硬化樹脂が析出、硬化したことによって形成されるカラム状の樹脂材料が前記配向手段または前記

2

基板と接着していること、を要旨とする液晶電気光学装置である。

【0007】上記構成の概要を図1を用いて説明する、図1に示されているのは、単純マトリクス型の液晶電気光学装置である。111、112は透光性を有する基板、113、114は液晶材料駆動用の電極、115は少なくとも一方の基板に設けられた、液晶材料を一軸に配向させるための配向手段、116は液晶材料、117は液晶材料から分離析出しカラム（柱）状に硬化された樹脂、118は基板間隔制御用のスペーサーである。

【0008】このうち、樹脂117は柱状の樹脂スペーサーの意味で重合カラムスペーサー（Polymerized Column Spacer、以下PCSと略称する）という。

【0009】また、樹脂117は装置作製過程での液晶材料と樹脂の分離や一軸配向状態形成への影響を考慮して、特に紫外線硬化型の樹脂が良い。

【0010】上記構成においては、液晶の種類さらには液晶の動作モードは特に限定されない。

## 【0011】

20 【発明が解決しようとする課題】上記構成は基板たわみ防止対策としては優れた構成となっているが、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を注入する際、あるいは混合物中から樹脂が析出した際に、未硬化樹脂が配向膜の表面に薄膜状に吸着してしまうことがあった。樹脂が配向膜に吸着した場合、配向膜表面の表面張力の極性成分が低くなり、疎水性を示す。その結果、その部分において液晶分子のプレチルト角が高くなってしまい、配向が乱れるという問題があった。本発明はこれを解決するためのものである。

## 30 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、一对の基板間に液晶材料と、該液晶材料中に混入してあった未硬化樹脂が析出、硬化して形成されたカラム状樹脂を有し、前記一对の基板の少なくとも一方の基板の前記液晶材料と接する面には前記液晶材料の液晶分子を一定方向に配向させる配向手段を有し、前記配向手段の表面張力の極性項に相当する値が $12 \text{ dyne/cm}$ 以上 $17 \text{ dyne/cm}$ 以下であることを特徴とするものである。

## 40 【0013】

【作用】本発明者らは、基板表面の配向膜の表面張力の極性成分を $12 \text{ dyne/cm}$ から $17 \text{ dyne/cm}$ とすることで、配向膜表面に混合物中の樹脂が吸着した場合でも配向膜表面を親水性に保持することが可能となることを見出した。すなわち、配向膜の表面張力の極性成分が上記範囲にあれば、配向膜に樹脂が吸着しても配向の乱れや不良等は発生せず、配向不良の問題を解決する事ができる。以下に実施例を示す。

## 【実施例】

50 【0014】本実施例を図1に基づいて説明する。液晶

セルは2枚の基板111、112からなり、該基板には液晶材料を駆動するための電極113、114が対向しており、該基板間には液晶材料等が挟持されている。ここで、2枚の基板には厚さ1.1mm、100×80mmの青板ガラスを使用した。該2枚の基板にはスパッタ法等の方法により透明電極ITOが成膜されている。該ITOの膜厚は1000Åである。また、画素の大きさは60mm□である。基板の間隔は1.5μmである。

【0015】どちらか一方の基板の電極が形成されている面上には配向膜115を形成した。配向膜材料はポリイミド系の樹脂を使用した。配向膜材料はn-メチル-2-ピロリドン等の溶媒により希釈しスピンコート法により塗布した。塗布した基板を4枚用意し、300℃、250℃、200℃、150℃の4通りの温度で、2.5時間加熱し溶媒を乾燥させ、塗膜をイミド化し硬化させた。硬化後の膜厚はそれぞれ300Åであった。

【0016】次に配向膜をラビングする。ラビングはレーヨン、綿等の布が巻いてあるローラーで450～900rpm、ここでは450rpmの回転数で一方向に擦った。また、上記4種の配向膜のラビング後の表面張力(極性項成分)を表1に示す。

【0017】次に該セルの間隔を一定にするためスペーサー118として、配向膜が塗布されている側の基板には直径1.5μmの真糸球(触媒化成製)を散布した。また、他方の基板には、該2枚の基板を固定するために、シール剤として基板の周辺に2液製のエポキシ系接着剤をスクリーン印刷により印刷塗布し、その後2枚の基板を接着固定した。

【0018】上記セルには液晶材料116及び未硬化の高分子樹脂の混合体を注入する。液晶材料としてはビフェニル系の強誘電性液晶を使用した。この液晶は相系列がIso-SmA-SmC\* - Cr yを取る。構造式は

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{HCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}^*\text{HCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$$

となっており、上記2種の材料が1:1で混合している。高分子樹脂としては市販の紫外線硬化型の樹脂を使用した。液晶材料と未硬化高分子樹脂は、重量比で95:5の割合で混合する。該混合体は均一に混ざるようにIso(等方)相になる温度で攪拌した。該混合体はIso相からSmA相への転移点が液晶材料のみの場合より、5～20℃低下した。

【0019】上記混合体の注入は、液晶セル及び混合体を100℃とし真空下で行った。注入後、液晶セルは2～20℃/hr、ここでは3℃/hrの割合で徐冷した。

【0020】この液晶セルの配向状態を、偏光顕微鏡で直交ニコル下で観察したところ、配向膜が200℃焼成

及び250℃焼成のセル、すなわち表面張力の極性項成分の値が15及び12dyne/cmのセルにおいて、ある回転角で消光位、即ち片方の偏光板に入射した光が、他方の偏光板を透過せず、あたかも光が遮断された状態が得られた。このことは液晶材料が、ユニフォーム配向となっていることを示す。一方、焼成温度が150℃及び300℃のセルでは配向が乱れ、消光位は得られなかった。

【0021】また、液晶材料の中に未硬化樹脂が点在して析出しているのが確認された。未硬化樹脂は複屈折性を示さないで偏光顕微鏡下では光は透過せず黒色に見えた。この状態で液晶材料と未硬化樹脂を分離できている。

【0022】また、この時液晶材料中にはジグザグ欠陥等の配向欠陥はほとんど見られなかった。

【0023】次に上記セルの高分子樹脂を硬化させるため紫外線を照射した。照射強度は3～30mW/cm<sup>2</sup>、ここでは10mW/cm<sup>2</sup>とし、照射時間は0.5～5min、ここでは1minとした。

【0024】紫外線照射後、液晶セルの配向状態を上記と同様に偏光顕微鏡下で観察したが配向状態はほとんど変化しなかった。紫外線照射の配向状態に対する影響は見られなかった。

【0025】上記液晶セルの光学特性を測定した。測定方法は、ハロゲンランプを光源とする偏光顕微鏡により、直交ニコル下で液晶セルの透過光強度をフォトマルチプライヤーで検出するものである。その結果を表1に示す。上記配向状態のユニフォーム性を反映した結果となった。

【0026】表面張力とコントラスト比との関係をグラフにしたものを図2に示す。図2から、表面張力が12～17dyne/cmであれば、コントラスト比が20以上となり実用的な装置とすることができた。

【0027】作製したセルは、セルを垂直にしても表示状態には何等変化がなかった。これは液晶材料中に点在するカラム状の樹脂が2枚の基板を内部接着し、基板間隔が一定に保たれセルが瓢箪状に膨れてしまうことを防いでいるためである。

【0028】次に液晶セルの断面を走査型電子顕微鏡で観察した。液晶材料はアルコールにより抽出した。観察結果によれば液晶材料中に混入した未硬化の樹脂が2枚の基板間でカラム状(柱状)に硬化して重合カラムスペーサ(PCS)となっていた。また配向膜の表面に薄膜状に吸着している樹脂が観察された。

【0029】PCSの幅や長さは液晶材料の相系列、液晶/樹脂混合体の徐冷速度で変化し、不定形であるものもあれば、一軸配向処理方向に樹脂の長軸ができるものもある。PCSの間隔は縦横ともに5～100μmであった。

【0030】

【発明の効果】本発明の如く配向膜の表面張力を制御することにより、重合カラムスペーサを用いた液晶電気光学装置において、配向膜表面に樹脂が吸着した場合においても親水性を維持して配向の乱れや不良等の発生を防ぐことができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 重合カラムスペーサを有する液晶電気光学装置の概略図を示す。

【図2】 実施例における表面張力とコントラスト比のグラフを示す。

【符号の説明】

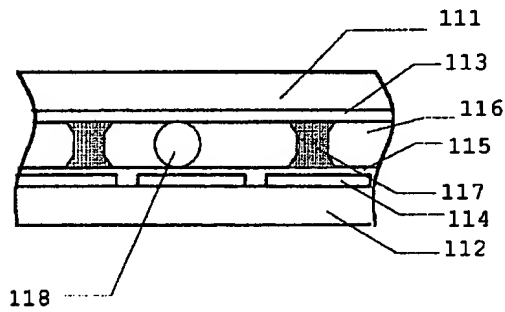
|     |           |
|-----|-----------|
| 111 | 基板        |
| 112 | 基板        |
| 113 | 電極        |
| 114 | 電極        |
| 115 | 配向膜       |
| 116 | 液晶材料      |
| 117 | 重合カラムスペーサ |
| 118 | スペーサ      |

10 【表1】

コントラスト比の測定（表面張力は極性項の値）

| 焼成温度    | 300℃     | 250℃     | 200℃      | 150℃      |
|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| 表面張力    | 9dyne/cm | 12dyne/c | 15dyne/cm | 18dyne/cm |
| ON      | 20       | 25       | 30        | 18        |
| OFF     | 5.0      | 1.0      | 0.6       | 3.0       |
| コントラスト比 | 4        | 25       | 50        | 6         |

【図1】



【図2】

